

# STANOVENÍ OBSAHU KYSELIN V PROSTŘEDCÍCH K CHEMICKÉMU OPRACOVÁNÍ SKLA POMOCÍ FLUORIDOVÉ SELEKTIVNÍ ELEKTRODY

ALENA MAREŠOVÁ

*Výzkumný ústav užitého skla, ul. Petra Vávry 403, 473 19 Nový Bor*

Došlo 8. 12. 1982

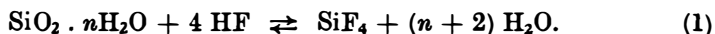
*Zjišťovalo se, zda v systému (A)  $H_2O-H_2SO_4-H_2SiF_6$  a systému (B)  $H_2O-H_2SO_4-HF-H_2SiF_6$  může být přítomna  $H_2SiF_6$  v závislosti na teplotě a obsahu  $H_2SO_4$  a HF. Bylo prokázáno, že v systému (B), který obsahuje 3–5,5 % hmot. HF je obsah  $H_2SiF_6$  stabilizován při obsahu  $H_2SO_4 < 60$  % hmot. v širokém rozsahu teplot 20–70 °C. Z toho hlediska jsou vyhodnoceny dříve publikované metody rozboru kyselinových lázní k chemickému leštění skel. Byl navržen postup, který fluoridovou ISE stanovuje obě fluor obsahující kyseliny, a tím odstraňuje chyby stanovení obsahu HF a  $H_2SO_4$ . Tyto chyby vznikají při zanedbání obsahu  $H_2SiF_6$ , což doporučovaly některé dříve publikované práce.*

## ÚVOD

Technologie leštění a matování skla jsou ve výrobním procesu řízeny spíše dlouholetou zkušeností než důslednou kontrolou všech podmiňujících vlivů. V plné míře to platí o matování, při chemickém leštění, tam kde se provádí rozsáhlá mechanizace, je kontrola složení kyselinových leštících lázní požadována. Z těchto důvodů a také proto, že postup stanovení obsahu hlavních složek leštící i matovací lázně je obdobný, se práce dále zabývá kyselinovou leštící lázní.

## NÁZORY NA PRŮBĚH DĚJŮ PŘI CHEMICKÉM LEŠTĚNÍ SKLA

Leštící lázeň je v podstatě roztok kyseliny sírové a fluorovodíkové ve vodě. V průběhu leštění se lázeň obohacuje reakčními produkty, tj. fluoridy, fluorokřemičitany a srahy kovových kationtů obsažených ve skle, a kyselinou fluorokřemičitou. Při působení kyselinové leštící lázně na povrch skla se nejprve vyluhují alkálie a obnažuje se oxid křemičitý ve skelné mřížce. Ten se hydratuje a působením kyseliny fluorovodíkové se sklo rozpouští. Děj je znázorněn vratnou reakcí podle rovnice (1).



Fluorid křemičitý reaguje okamžitě s přebytečnou kyselinou fluorovodíkovou za vzniku kyseliny fluorokřemičité podle rovnice (2)

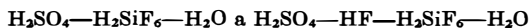


Na ustálení rovnováhy podle rovnice (2) má podstatný vliv obsah kyseliny sírové a teplota leštící lázně. Jsou určujícími ukazateli obsahu kyseliny fluorokřemičité v kyselinové leštící lázni v průběhu chemického leštění skla.

Dříve různí autoři [2, 3, 4] vyslovili názor, že obsah kyseliny fluorokřemičité v kyselinových leštících lázních je velmi nízký, a proto zanedbatelný. Za tohoto předpokladu by byla rovnováha rovnice (2) posunuta zcela vlevo. V průběhu che-

mického leštění by docházelo k spontánnímu vytěšňování plynného fluoridu křemičitého a fluorovodíku z kyselinové lázně. Oprávněnost tohoto předpokladu ovlivňuje správnost stanovení jednotlivých složek lázně při chemickém rozboru.

## ROVNOVÁHY V SYSTÉMECH

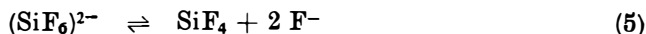


Z toho důvodu jsme sledovali rovnováhu v systému (A)  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{SiF}_6\text{—H}_2\text{O}$  a systému (B)  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{—HF—H}_2\text{SiF}_6\text{—H}_2\text{O}$  v závislosti na koncentraci kyselin a teplotě [5].

V systému (A) přítomná kyselina fluorovodíková vzniká rozkladem kyseliny fluorokřemičité vlivem zvýšené koncentrace  $\text{H}^+$  — iontů a zvýšené teploty. Ve vodných roztocích neexistuje molekulární forma kyseliny fluorokřemičité, ale uplatňuje se rovnováha podle rovnice (2). Zvýšením koncentrace vodíkových iontů přidávkem silné kyseliny sírové se zmenšuje stálost komplexního fluorokřemičitanového aniontu a rovnováha se posunuje vlevo. Ve směsi se uplatňují další rovnováhy, tj. rovnováha vypařování fluorovodíku a fluoridu křemičitého



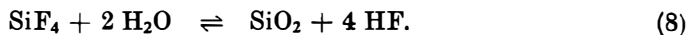
rovnováha rozštěpení fluorokřemičitanového aniontu na rozpuštěný fluorid křemičitý a fluoridové anionty.



rovnováha elektrolytické dissociace kyseliny fluorovodíkové



a rovnováha hydrolyzy rozpuštěného fluoridu křemičitého

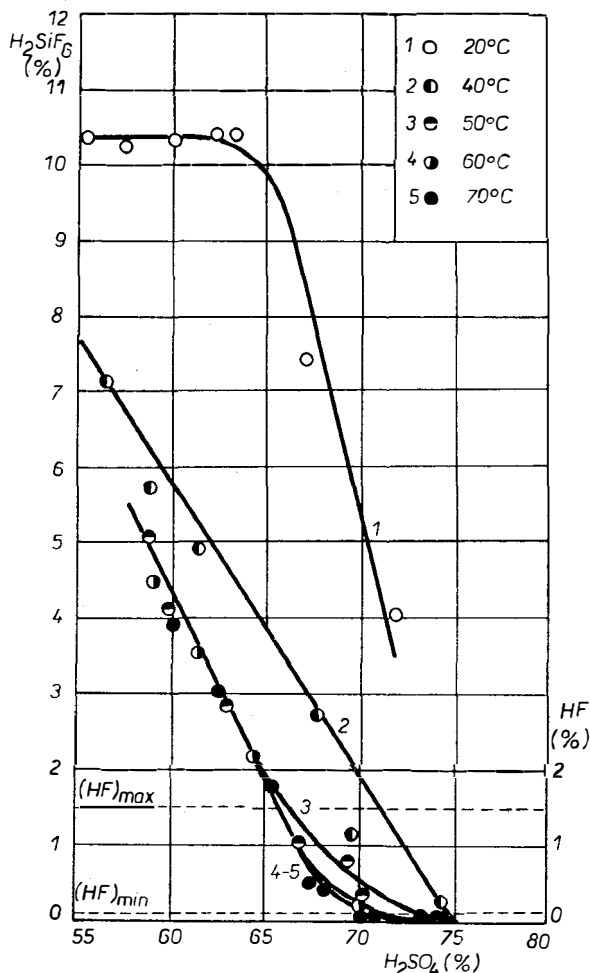


Stanovení všech složek směsi v rovnovážném stavu se dostupnými analytickými postupy nedá provést a tak jsme sledovali pro praxi důležitý obsah kyseliny sírové, fluorokřemičité a fluorovodíkové. Graficky znázorněné výsledky upravenou metodou dle Tredwella (6) jsou znázorněny na obr. 1 a 2.

Při teplotě  $20^\circ\text{C}$  a koncentraci kyseliny sírové  $< 65\%$  hmot. se obsah  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  prakticky nemění. Ve směsích o koncentraci kyseliny sírové  $> 65\%$  hmot. a ve všech ostatních směsích při teplotách  $> 40^\circ\text{C}$  dochází k rozkladu komplexního fluorokřemičitanového aniontu podle rovnic (2 a 5). Při nižších koncentracích kyseliny sírové a nižších teplotách se fluorid křemičitý a fluoridové anionty ve směsi rozpouštějí a slučují se do fluorokřemičitanového komplexu. Charakteristický zlom proběhne při koncentraci  $62,5\%$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  a při teplotě  $> 50^\circ\text{C}$ . Rozklad aniontu  $(\text{SiF}_6)^{2-}$  podle rovnice (2) probíhá velmi rychle a produkty rozkladu jsou směsí rozpouštěny jen minimálně a jsou podle rovnic (3 a 4) jako plynné látky ze směsi vytěšňovány.

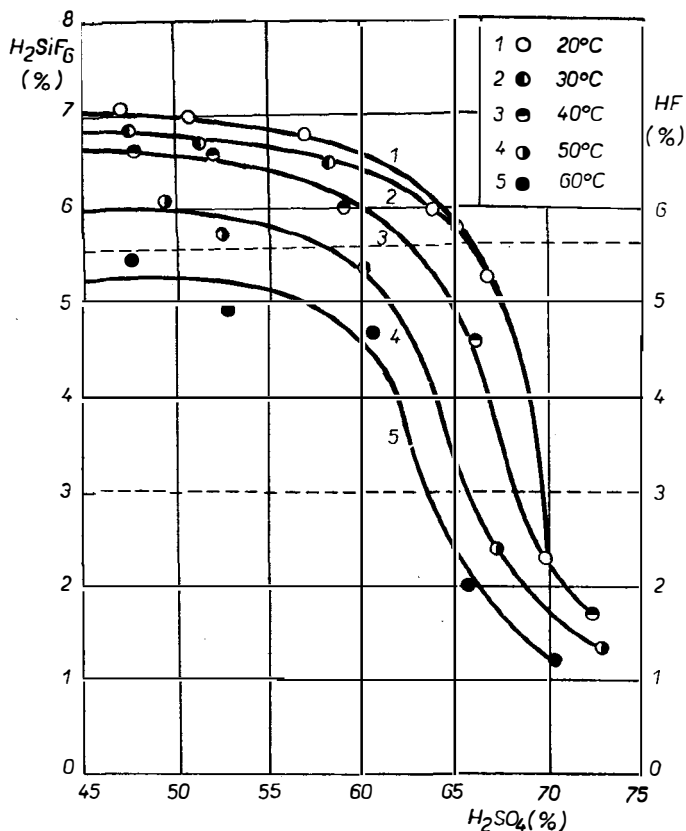
K podobným výsledkům jsme došli při analýzách směsí systému (B), jejichž složení bylo v rozsahu provozních kyselinových leštících lázní pro leštění vysoce olovnatého křišťálového skla a krystalinových skel. Větší obsah kyseliny fluorovodíkové stabilizuje stálost fluorokřemičitanového aniontu, takže k jeho podstat-

nému rozkladu dochází teprve při teplotách od 60 °C výše. Typický zlom nastává, stejně jako v sérii (A) při teplotě 50–60 °C a koncentraci kyseliny sírové > 62,5% hmot. Za těchto podmínek je ze směsi vytěšňován plynný fluorovodík a fluorid křemičitý, vzniklý rozkladem podle rovnice (2).



Obr. 1. Rozklad kyseliny fluorokřemičité v závislosti na koncentraci kyseliny sírové a teplotě (HF přítomná ve směsi vzniká rozkladem  $H_2SiF_6$ ).

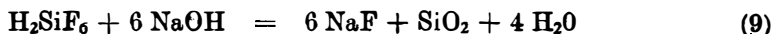
Jednoznačným závěrem těchto zkoušek je konstatování, že obsah kyseliny fluorokřemičité nelze v žádném případě v kyselinové lešticí provozní lázni zanedbat. Obsah kyseliny fluorokřemičité je tím vyšší, čím nižší je obsah kyseliny sírové a čím nižší je teplota lázně při leštění. Stabilita fluorokřemičitanového komplexu se zvětší při zvýšeném obsahu kyseliny fluorovodíkové v lázni. Při vysokých teplotách a koncentracích kyseliny sírové (> 62,5 % hmot.) bývá v provozní lázni velmi nízký obsah kyseliny fluorovodíkové i fluorokřemičité.



Obr. 2. Rozklad kyseliny fluorokřemičité v závislosti na koncentraci kyseliny sírové a teplotě (obsah HF ve směsi cca 3–5 % hmotnosti).

#### ANALYTICKÉ POSTUPY PRO ROZBOR KyselINOVÝCH LEŠTICÍCH LÁZŇÍ

Pokud autoři různých postupů pro stanovení obsahu kyseliny fluorovodíkové a sírové v kyselinové lešticí lázni zavedli zjednodušující předpoklad velmi nízkého obsahu kyseliny fluorokřemičité, je výsledek rozboru zatížen chybou. Buď při stanovení obsahu kyseliny sírové [2], nebo je chybný při stanovení obou složek [3, 4]. V prvním případě proto, že obsah kyseliny fluorovodíkové se stanoví přímo a správně ampérometrickou titrací chloridem železitým na rotační platinové elektrodě. Obsah kyseliny sírové se počítá z rozdílu po stanovení celkové kyselosti vzorku. Odměrným roztokem hydroxidu sodného se ve vodném roztoku na indikátor fenolftalein neutralizuje kyselina fluorokřemičitá podle rovnice (9)

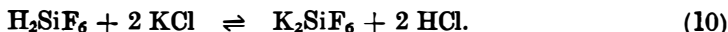


a vyjadřuje se jako kyselina sírová, což nesouhlasí stechiometricky a v počtu gramekvivalentů.

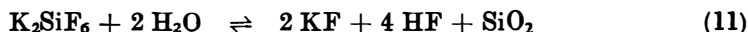
Chybou zatížili stanovení obsahu kyseliny fluorovodíkové i sírové autoři, kteří použili fluoridovou iontově selektivní elektrodu pro rozbor kyselinových lešticích

lázní [3, 4], když učinili teoretický předpoklad zanedbatelného obsahu kyseliny fluorokřemičité v kyselinové lešticí lázni. Ve vodném roztoku vzorku stanovují jeho celkovou kyselost titrací odměrným roztokem hydroxidu sodného na indikátor fenolftalein. Tím neutralizují kyselinu fluorokřemičitou podle rovnice (9). V získaném roztoku měří aktivitu fluoridových iontů fluoridovou iontově selektivní elektrodou buď metodou kalibrační křivky [3] nebo metodou standardního přídatku [4]. Tímto způsobem stanoví obsah veškerých fluoridů, tj. fluoridy obsažené v kyselině fluorovodíkové a fluoridy vzniklé hydrolyzou podle rovnice (9) a vyjadřují ho jako obsah kyseliny fluorovodíkové. Obsah kyseliny sírové pak nesprávně vypočítávají stechiometricky ze stanovených hodnot celkové kyselosti vzorku a celkového obsahu fluoridů vyjádřených jako HF. Výsledky by mohly být správné pouze při rozboru modelových lešticích lázní, připravených smícháním kyseliny fluorovodíkové a sírové, ve kterých se sklo neleštilo. V provozních lešticích lázních, které obsahují pouze asi 50 % kyseliny sírové, musí být výsledky stanovení obsahu kyseliny fluorovodíkové i sírové chybné, neboť tyto lázně obsahují značné množství kyseliny fluorokřemičité, vzniklé při procesu chemického leštění skla.

Tyto nedostatky nemají dále uvedené postupy, jejichž ověřením jsme se dříve zabývali [6]. Jsou to především metody alkalimetrické. Typickým představitelem těchto postupů je metoda dle Palečka [7]. Obsah kyseliny sírové se stanoví alkalimetrickou titrací odměrným roztokem hydroxidu sodného po odkouření kyseliny fluorovodíkové a fluorokřemičité za přídatku jemně rozetřeného křemenného písku na vodní lázni. Pro stanovení obsahu kyseliny fluorokřemičité se využívá tvorby nerozpustného fluorokřemičitanu draselného po přídatku chloridu draselného v 50 % ethanolovém roztoku podle rovnice (10)



V této směsi se odměrným roztokem hydroxidu sodného titruje na indikátor fenolftalein kyselina sírová, fluorovodíková a podle reakce (10) uvolněná kyselina chlorovodíková. Pak se fluorokřemičitan draselný za tepla hydrolyzuje podle rovnice (11)

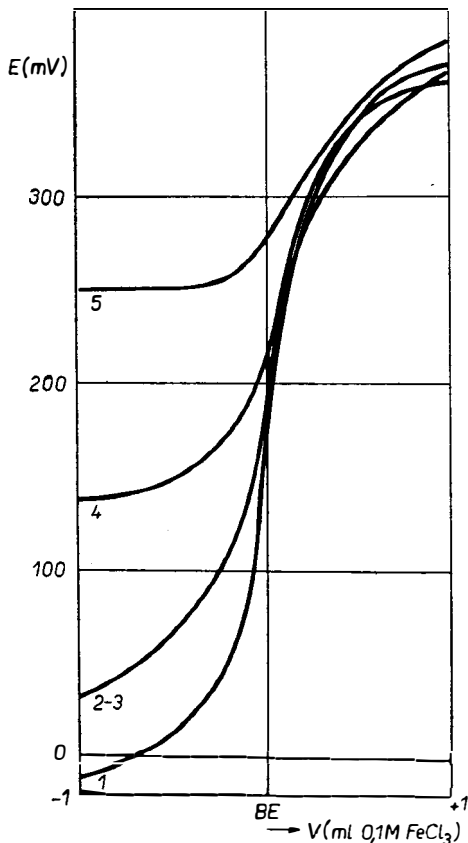


a uvolněná kyselina fluorovodíková se titruje odměrným roztokem hydroxidu sodného na indikátor fenolftalein. Obsah kyseliny sírové a fluorokřemičité se stanoví přímo, obsah kyseliny fluorovodíkové se určí nepřímo stechiometrickým výpočtem. I při velmi pečlivém provedení jednotlivých titrací podle tohoto postupu jsou výsledky stanovení zatíženy značnou relativní chybou v případě analýzy kyselinových lešticích lázní, které obsahují méně než 1 % kyseliny fluorovodíkové nebo fluorokřemičité vedle 60–65 % kyseliny sírové. Další nevýhodou je doba trvání rozboru při stanovení obsahu kyseliny sírové několikanásobným odkouřením na vodní lázni. Přes obě tyto nevýhody je tento postup u nás doposud nejčastěji používán ke kontrole složení kyselinových lešticích lázní.

Další metody jsou fyzikálně chemické. Stejný princip, ale rozdílný způsob indikace mají upravené metody dle Treadwella a dle Kufra [6]. V první navázce vzorku se alkalimetrickou titrací stanoví celková kyselost vzorku na indikátor fenolftalein. V druhé navázce se v 50% ethanolovém roztoku nasyceném chloridem draselným vysráží podle rovnice (10) fluorokřemičitan draselný a alkalimetrickou titrací se stanoví obsah kyseliny sírové, fluorovodíkové a chlorovodíkové. Potom se provede buď potenciometrická titrace fluoridů s platinovou elektrodou odměrným roztokem chloridu železitého  $c(\text{FeCl}_3) = 0,1 \text{ mol./l}$  (průběh na obr. 3) nebo ampé-

rometrická titrace fluoridů stejným odměrným roztokem (průběh na obr. 4).

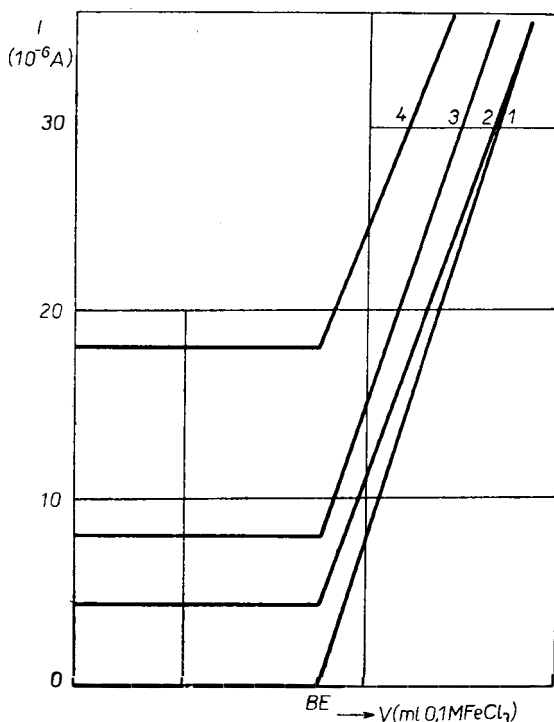
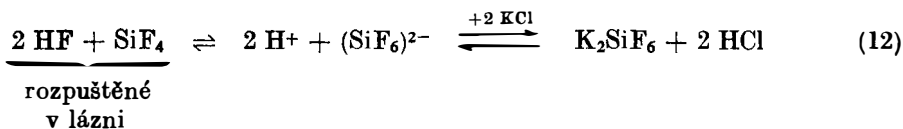
V titrovaných roztocích by neměly být přítomny kationty, které polarizují platinovou indikační elektrodu, a tím snižují ostrost indikace v bodě ekvivalence (např.  $\text{Cu}^{2+}$ ) nebo kationty, které se na indikační elektrodě vylučují (např.  $\text{Pb}^{2+}$ ) povrch elektrody se leguje a tato je po určité době nepoužitelná.



Obr. 3. Průběh potenciometrické titrace HF odměrným roztokem  $\text{FeCl}_3$  za přítomnosti různého množství  $\text{Cu}^{2+}$  a konstantního množství  $\text{Fe}^{2+}$  ( $c \text{Fe}^{2+} = 0,01 \text{ mol. l}^{-1}$ ) v modelové lázni

Křivka č.	$c \text{Cu}^{2+}$ (mol. $\text{l}^{-1}$ )
1	$2,5 \cdot 10^{-3}$
2	$7,2 \cdot 10^{-3}$
3	$9,9 \cdot 10^{-3}$
4	$12,5 \cdot 10^{-3}$
5	$15,0 \cdot 10^{-3}$

Všechny tyto postupy využívají tvorby nerozpustného fluorokřemičitanu draselného a mohly by tedy být zatíženy chybou narušení rovnováhy v kyselinové lešticí lázni přidávkem chloridu draselného směrem zleva doprava.



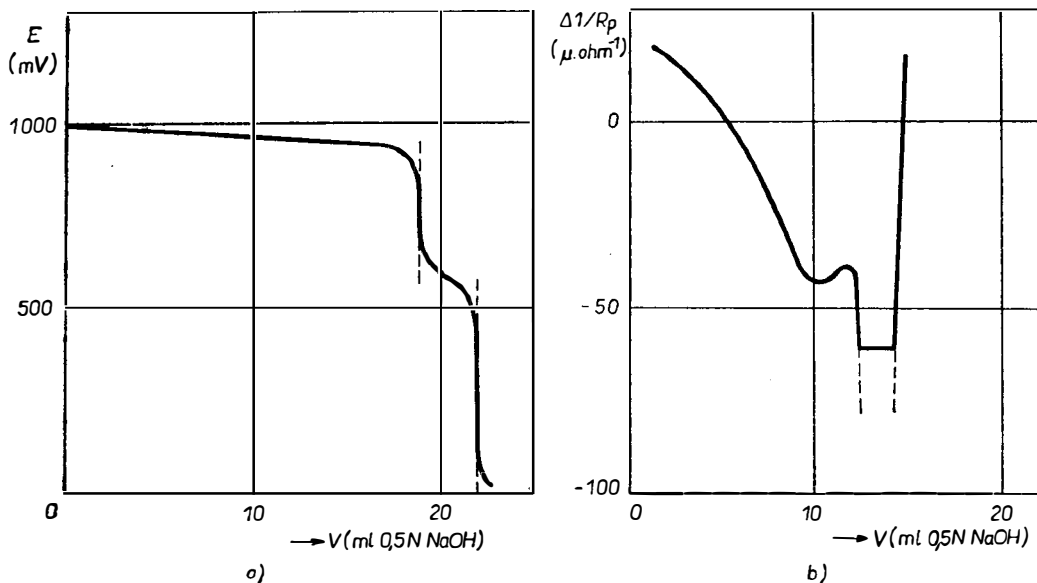
Obr. 4. Ampérometrické stanovení kyseliny fluorovodíkové v modelové lešticí lázni v závislosti na předávkou různého množství  $\text{Cu}^{2+}$

Křivka č.	$c \text{ Cu}^{2+}$ (mol. l <sup>-1</sup> )
1	0
2	$1,9 \cdot 10^{-3}$
3	$4,1 \cdot 10^{-3}$
4	$9,8 \cdot 10^{-3}$

Proto jsme při ověřovacích rozbořech kyselinových lešticích lázní použili ještě dvě varianty metody dle Bezogové pro stanovení obsahu kyseliny fluorovodíkové [8]. Obsah kyselin se stanoví v acetonovém prostředí titrací odměrným alkoholickým roztokem hydroxidu sodného. Indikace bodu ekvivalence se provádí buď potenciometricky nebo měřením vysokofrekvenční elektrické vodivosti roztoku. Na titračních křivkách (obr. 5) se objevují dva skoky:

1. odpovídá  $\sum \text{ H}_2\text{ SO}_4 + \text{ H}_2\text{ SiF}_6$ ,
2. odpovídá  $\sum \text{ H}_2\text{ SO}_4 + \text{ H}_2\text{ SiF}_6 + \text{ HF}$ .

Obsah kyseliny fluorovodíkové se vypočítá z rozdílu.



Obr. 5. Průběh titračních křivek v acetonovém prostředí;  
a) potenciometrická titrace, b) vysokofrekvenční titrace.

Výsledky rozborů provozní kyselinové lešticí lázně výše uvedenými postupy jsou v tabulce I.

Výsledky stanovení jednotlivých složek podle různých metod jsou dobře porovnatelné, interval spolehlivosti vyhovuje provozně požadované přesnosti.

Nejlépe reprodukovatelné výsledky dává při tomto složení alkalimetrická titrace podle Palečka. Fyzikálně chemické potenciometrické a ampérometrické indikační metody jsou rychlé a dostatečně přesné. V lázni nesmí být přítomny  $\text{Cu}^{2+}$  ionty které zvyšují základní napětí nebo proud a tím snižují přesnost určení bodu ekvivalence. Při ampérometrické titraci  $\text{Pb}^{2+}$  ionty, které jsou v kyselinové lešticí lázni přítomny ve velmi nízkých koncentracích, pasivují rotační Pt — elektrodu, která se po určité době stává nepoužitelnou. Metoda podle Bezrogové dovoluje pouze stanovení obsahu kyseliny fluorovodíkové a její význam je v tom, že potvrdila domněnku, že přídavek chloridu draselného v 50% ethanolovém roztoku nenarušuje rovnováhu mezi kyselinou fluorovodíkovou a fluorokřemičitou v kyselinové lešticí lázni. Ustalování potenciálu při potenciometrické titraci probíhá velmi pomalu a to je pro praktické provedení nevýhodné. Použití ethanolových titračních roztoků ve všech fyzikálně chemických metodách vyžaduje jejich častější stanovení titru, což je časově náročné.

#### STANOVENÍ OBSAHU KYSELINY FLUOROVODÍKOVÉ VEDLE KYSELINY FLUOROKŘEMIČITÉ V KYSELINOVÉ LEŠTICÍ LÁZNI

Snažili jsme se použít takový postup stanovení všech složek lázně, který by při zachování přesnosti stanovení vyhovoval i všem dalším požadavkům, tj. rychlosti provedení, poměrně levného, dostupného přístrojového vybavení a případné možnosti automatizace, která by také umožnila automatické řízení výrobního procesu.



Tabulka I

Porovnání výsledků rozborů provozní kyselinové leštící lázně podle různých metod

Metoda 1)	Parametry stanovení 2)	Stanovené složky (% hmotnosti)		
		HF	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>
P	<i>n</i>	10	10	10
	$\bar{x}$	4,04	59,9	3,33
	<i>R</i>	0,26	0,20	0,37
	<i>t</i> <sub>0,05</sub> · <i>s</i>	0,18	0,17	0,23
T	<i>n</i>	10	10	10
	$\bar{x}$	4,14	58,7	3,26
	<i>R</i>	0,30	1,00	0,23
	<i>t</i> <sub>0,05</sub> · <i>s</i>	0,24	0,98	0,22
K	<i>n</i>	15	15	15
	$\bar{x}$	4,13	58,4	2,99
	<i>R</i>	0,63	1,8	0,85
	<i>t</i> <sub>0,05</sub> · <i>s</i>	0,35	1,16	0,56
Bp	<i>n</i>	7		
	$\bar{x}$	4,05		
	<i>R</i>	0,35	—	—
<i>t</i> <sub>0,05</sub> · <i>s</i>	0,28			
Bv	<i>n</i>	10		
	$\bar{x}$	4,08		
	<i>R</i>	0,30	—	—
<i>t</i> <sub>0,05</sub> · <i>s</i>	0,20			

Pozn.:

- 1) P — alkalimetrická podle Palečka  
 T — upravená potenciometrická podle Treadwella  
 K — upravená ampérometrická podle Kupfa  
 Bp — podle Bezrogové potenciometricky  
 Bv — podle Bezrogové vysokofrekvenčně
- 2) *n* — počet stanovení  
 $\bar{x}$  — průměr  
*R* — rozpětí  
*t*<sub>0,05</sub> · *s* — interval spolehlivosti

Výhodný se zdá být navržený postup přímého stanovení koncentrace fluoridových iontů pomocí fluoridové ISE. Využívá možnosti měření touto elektrodou ve vodně alkoholickém roztoku při pH 5,7—5,9 za přídavku chloridu draselného ke stanovení kyseliny fluorovodíkové vedle kyseliny fluorokřemičité, která se vyloučí jako fluorokřemičitan draselný. Tím se zároveň stanoví účinná složka, tj. kyselina fluorovodíková přímo. V další navážce vzorku se po jejím zalkalizování hydroxidem amonným až na pH 9,8 a hydrolyze kyseliny fluorokřemičité až na

fluorid amonný a oxid křemičitý určí v roztoku, který byl přídatkem pufru upraven na pH 5,7—5,9 obsah veškerého fluoridového iontu a vyjádří se jako  $\Sigma \text{HF}$ . Rozdíl v obsahu ( $\Sigma \text{HF}$ )—( $\text{HF}$ ) umožňuje stechiometrický přepočít  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ . Obsah kyseliny sírové se stanoví buď z celkové kyselosti určené odměrným roztokem hydroxidu sodného na fenolftalein, nebo měřením specifické hmotnosti lázně.

Ověření postupu bylo provedeno na vzorku běžné provozní kyselinové lešticí lázně ve srovnání s metodou alkalimetrickou dle Palečka, jejíž správnost byla zjištěna dříve. Výsledky jsou uvedeny v tabulce II.

Tabulka II

Výsledky rozborů provozní kyselinové lešticí lázně navrženým postupem pomocí fluoridové ISE a metodou alkalimetrickou podle Palečka  
(Počet paralelních stanovení 10)

Metoda 1)	Parametry stanovení 2)	Stanovené složky		% hmotnosti
		HF	$\text{H}_2\text{SiF}_6$	$\text{H}_2\text{SO}_4$
FISE	$\bar{X}$	3,8	4,2	59,4
	$s_1$	$\pm 0,07534$	$\pm 0,085252$	$\pm 0,21732$
	Rp	0,24	0,26	0,69
P	$\bar{X}$	3,8	4,7	57,7
	$s_1$	$\pm 0,06626$	$\pm 0,07253$	$\pm 0,08994$
	Rp	0,21	0,23	0,29

Poznámky:

1) FISE — navržený postup

P — alkalimetrická titrace podle Palečka

2)  $\bar{X}$  — průměr

$s_1$  — směrodatná odchylka stanovení

Rp — přesnost stanovení podle [10]

Stanovení účinné složky kyseliny fluorovodíkové oběma postupy je velmi dobré. Navržený postup byl realizován v laboratoři vybavené digitálním pH metrem fy Radelkis OP—208 a fluoridovou ISE fy Radelkis OP—F 7112.

Princip stanovení obsahu hlavních složek kyselinové lešticí lázně navrženém postupem je následující:

Obsah kyseliny sírové se stanoví z celkové kyselosti alkalimetrickou titrací stechiometrickým výpočtem po odečtení kyselosti odpovídající obsahu veškerých fluoridů; celkový obsah fluoridů se určí fluoridovou ISE ve vodném roztoku předem zalkalizovaném hydroxidem amonným na pH nejméně 9,8 a dodatečně stabilizovaném 3 M roztokem octanu amonného na pH 5,7—5,9. Zároveň se fluoridovou ISE zjistí koncentrace volných fluoridů, odpovídající obsahu kyseliny fluorovodíkové; při pH 5,7—5,9 ve vodně-alkoholickém roztoku v přítomnosti přebytku chloridu draselného. Vyhodnocení se provede metodou kalibrační křivky s vodnými a vodně-alkoholickými roztoky fluoridu sodného ( $10^{-1}$ — $10^{-5}$  mol/l). Tímto způsobem se stanoví obsah volných fluoridových iontů, kterému odpovídá obsah kyseliny fluorovodíkové bez obsahu kyseliny fluorokřemičité, která je součástí obsahu veškerých fluoridů. Tím je umožněno i stanovení obsahu kyseliny fluorokřemičité, který dává doplňující informace o použitelnosti lešticí lázně.

## ЗАВЕР

Метода се мүже дәле зjednodušit pro пpипад провозніогу вьужиті. Взорек к розбору се мүже автоматичькы дāvковат а обсяг кислот вьядрїт в молāрних концентрацїях. Релатївнє здлужавоу калїбрацї электрод а математичькє зьпpоцованї вьслєдкў се мүже наpадит методоу двоїогу пpїдāvку [9], ктерā невьуžaduje калїбрацї электроды. В томото пpїпадє же про вьоднoцененї мєвенї нутнў поїтач. Провознє се добpє освєддїла метода кoнтpолю обсягу кислоты сіpовє помoцї мєвенї специфичькє гмoтнoстї лāзнє. Тїм бь се oдстранила нутнoст становенї цєквоє кьсе-лoстї лāзнє алкаліметpичькoу титрацї.

По тєхтоу ўпpавāх бь се методa мoгла добpє улатнїт пpї автоматизацї рїзенї процесу хїмичькoгу лєштєнї скла, oчь бь вєдло к жео стабілізацї, вєтшї ефектївнoстї а ўспoрām вьрoбнїх нāкладў.

## Literatura

- [1] Vacek M., Kupf V.: *Chemické opracování skla*. SNTL, Praha 1971.
- [2] Kupf V.: *Silikáty* 5, 328 (1981).
- [3] Pišě I. V. a kol.: *Steklo i keramika* (1979), 30.
- [4] Danilevič T. I. a kol.: *Steklo i keramika* (1979), 28.
- [5] Svoboda J., Marešová A.: *Optimalizace chemického leštění*, roční zpráva úkolu TR, VÚÚS, Nový Bor (1969).
- [6] Svoboda J., Marešová A.: *Optimalizace chemického leštění*, roční zpráva úkolu TR, VÚÚS, Nový Bor (1968).
- [7] Paleček M.: *Analytická metoda na stanovení směsi kyselin pro leštění a leptání skla*. Zpráva úkolu MONAL, SVÚS Hradec Králové (1960).
- [8] Bezrogoва E. V.: *Ž. Anal. Chim.*, 19, 1498 (1965).
- [9] Scholle S., Scholle S. ml.: *Chem. průmysl* 32/57, 148 (1982).
- [10] ČSN 01 0251 *Stanovení hodnot přesnosti a shodnosti zkušebních metod*.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КИСЛОТ, НАХОДЯЩИХСЯ В ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВАХ, ПРИМЕНЯЕМЫХ ДЛЯ ОБРАБОТКИ СТЕКЛА С ПОМОЩЬЮ ФЛОРИДНОГО СЕЛЕКТИВНОГО ЭЛЕКТРОДА

Алена Марешова

*Научно-исследовательский институт хозяйственного стекла  
473 19 Новы Бор*

Был предложен способ при котором с помощью фторидного ИСЭ устанавливаются обе фторсодержащие кислоты; содержание HF после осаждения  $H_2SiF_6$  как  $K_2SiF_6$  в растворе воды с алкогoлем добавкой избытка KCl и содержание  $H_2SiF_6$  косвенным путем на основании определения суммы фторидных ионов в водном растворе, в котором заранее фторсиликатные ионы были переведены во фторидные анионы алкализацией гидроксидом аммония в  $pH = 9,8$ .

*Рис. 1. Разложение фторкремневой кислоты в зависимости от концентрации серной кислоты и температуры (HF присутствует в смеси и образуется разложением  $H_2SiF_6$ ).*

*Рис. 2. Разложение фторкремневой кислоты в зависимости от концентрации серной кислоты и температуры (содержание HF в смеси приблизительно 3—5,5 % по весу).*

*Рис. 3. Ход потенциометрического титрования HF измерительным раствором  $FeCl_3$  в присутствии разного количества  $Cu^{2+}$  и постоянного количества  $Fe^{2+}$  (с  $Fe^{2+} = 0,01$  мол. л<sup>-1</sup>) в модельной ванне.*

Кривая №	c Cu <sup>2+</sup> (мол. л <sup>-1</sup> )	Кривая №	c Cu <sup>2+</sup> (мол. л <sup>-1</sup> )
1	2,5 · 10 <sup>-3</sup>	4	12,5 · 10 <sup>-3</sup>
2	7,2 · 10 <sup>-3</sup>	5	15,0 · 10 <sup>-3</sup>
3	9,9 · 10 <sup>-3</sup>		

Рис. 4. Амперометрическое определение фтороводородной кислоты в модельной полировочной ванне в зависимости от добавки разного количества Cu<sup>2+</sup>

Кривая №	c Cu <sup>2+</sup> (мол. л <sup>-1</sup> )	Кривая №	c Cu <sup>2+</sup> (мол. л <sup>-1</sup> )
1	10	3	4,1 · 10 <sup>-3</sup>
2	1,9 · 10 <sup>-3</sup>	4	9,8 · 10 <sup>-3</sup>

Рис. 5. Ход титрационных кривых в ацетовой среде; а) потенциометрическое титрование, б) высокочастотное титрование.

## DETERMINING THE CONTENT OF ACIDS IN AGENTS FOR CHEMICAL TREATMENT OF GLASS USING THE FLUORIDE SELECTIVE ELECTRODE

Alena Marešová

*Research Institute of Utility Glass, 473 19 Nový Bor*

An investigation was made with the aim of finding whether the system (A) H<sub>2</sub>O—H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>—H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> and the system (B) H<sub>2</sub>O—H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>—HF—H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, whose composition corresponds to acidic polishing baths employed for chemical polishing of glass, may contain H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> in dependence on temperature and the content of HF and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. It was proved (Fig. 2) that in the (B) system containing 3—5.5 wt. % HF, the content of H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> is quite stable at a H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> content lower than 60 wt. % in the wide temperature range of 20—70 °C.

With due regard to these results, a critical assessment was made of the earlier published methods for the analysis of acidic polishing baths, based on the principle of alkalimetric, potentiometric and amperometric titration, as well as of the methods utilizing the fluoride selective electrode for the indication of fluoride ions. Whenever the respective authors had introduced the simplifying assumption on a negligible content of H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, their method necessarily yielded erroneous results either in the determination of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> content (2) or of both H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and HF content (3, 4).

According to the procedure suggested, the fluoride ISE is used in the determination of both fluorine-containing acids, the content of HF following precipitation of H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> as K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> in an aqueous-alcoholic solution with excess KCl, and the H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> content indirectly from the determination of the sum of fluoride ions in an aqueous solution in which the fluorosilicate anions were first converted to fluoride anions by alkalinizing with ammonium hydroxide to a pH of 9.8.

*Fig. 1. Decomposition of fluorosilicic acid in dependence on sulphuric acid concentration and temperature (the HF present in the mixture is produced by decomposition of H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>)*

*Fig. 2. Decomposition of fluorosilicic acid in dependence on sulphuric acid concentration and temperature (the HF content in the mixture is about 3—5.5 wt. %)*

*Fig. 3. The course of potentiometric titration of HF with FeCl<sub>3</sub> standard solution in the presence of various amounts of Cu<sup>2+</sup> and of a constant amount of Fe<sup>2+</sup> (c Fe<sup>2+</sup> = 0.01 mole l<sup>-1</sup>) in a model bath*

Curve No.	c Cu <sup>2+</sup> (mole l <sup>-1</sup> )	Curve No.	c Cu <sup>2+</sup> (mole l <sup>-1</sup> )
1	2.5 × 10 <sup>-3</sup>	4	12.5 × 10 <sup>-3</sup>
2	7.2 × 10 <sup>-3</sup>	5	15.0 × 10 <sup>-3</sup>
3	9.9 × 10 <sup>-3</sup>		

*Fig. 4. Amperometric determination of hydrofluoric acid in a model polishing bath in dependence on the addition of various amounts of Cu<sup>2+</sup>*

Curve No.	c Cu <sup>2+</sup> (mole l <sup>-1</sup> )	Curve No.	c Cu <sup>2+</sup> (mole l <sup>-1</sup> )
1	0	3	4.1 × 10 <sup>-3</sup>
2	1.9 × 10 <sup>-3</sup>	4	9.8 × 10 <sup>-3</sup>

*Fig. 5. The course of titration curves in the acetone medium  
a) potentiometric titration, b) high-frequency titration.*